

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-338312

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

---

(51)Int.Cl. H01M 10/12  
H01M 2/16  
H01M 4/14

---

(21)Application number : 2002-145833 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.2002 (72)Inventor : TAKAMI NOBUYUKI  
SUGIE KAZUHIRO  
SHIMODA KAZUHIKO

---

## (54) CONTROL VALVE TYPE LEAD-ACID BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain compatibility of a high battery output and life characteristics for deep discharge, since the high battery output is required to cope with frequent restart of an engine and heavy discharge such as driving a motor and driving auxiliaries is carried out, in a control valve type lead-acid battery used for an idling stop vehicle and a hybrid vehicle.

SOLUTION: The specific surface area of 5.0 m<sup>2</sup>/g-8.0 m<sup>2</sup>/g is set for a positive electrode active material and the specific surface area of 0.80 m<sup>2</sup>/g-1.4 m<sup>2</sup>/g is set for a negative electrode active material. A high pressure of 500 kg/dm<sup>2</sup> or higher is applied to a group of electrodes each of which is formed by interposing a mat separator containing glass fiber as a main component between a positive electrode and a negative electrode with the group of electrodes stored in a battery jar. Thereby, the high output required for restart and life characteristics in a deep charge and discharge cycle becomes compatible with each other.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.2005

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-338312

(P2003-338312A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003. 11. 28)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M 10/12	Z H V	H 0 1 M 10/12	Z H V K 5 H 0 2 1
2/16		2/16	F 5 H 0 2 8
4/14		4/14	Q 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-145833(P2002-145833)

(22) 出願日 平成14年 5 月21日 (2002. 5. 21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高見 宣行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 杉江 一宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御弁式鉛蓄電池

## (57) 【要約】

【課題】 アイドルストップ車両やハイブリッド車両に使用する制御弁式鉛蓄電池において、頻繁なエンジンの再始動に対応するために電池の高出力化が必要である。また同時にモーター駆動や補機駆動といった深い放電が行われるので、電池の高出力化と深放電寿命特性を両立することが必要であった。

【解決手段】 正極活物質の比表面積を  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ～  $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$  で、かつ負極活物質の比表面積を  $0.80 \text{ m}^2/\text{g}$  ～  $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  とし、さらに正極板と負極板間にガラス繊維を主成分とするマットセパレータを介在させた極板群を電槽に収納された状態で  $50.0 \text{ kg/dm}^2$  以上の高圧で加圧し、再始動に必要な高出力化と深い充放電サイクルにおける寿命特性の両立を図るものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 制御弁式鉛蓄電池において正極活物質の比表面積を  $5.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ負極活物質の比表面積を  $0.80 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  として、正極板と負極板間にガラス繊維を主成分とするマットセパレータを介在させた極板群を電槽に収納させた状態で  $50.0 \text{ kg/dm}^2$  以上の群圧で加圧していることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は制御弁式鉛蓄電池に関するもので、特に出力特性の改善と寿命改善に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 鉛蓄電池は 2 次電池として安価で比較的信頼性も高く、自動車のエンジン始動用電源や無停電電源、ポータブル機器の電源として広く使用されている。その中でも自動車用鉛蓄電池は、メンテナンスフリー、電池の軽量化、電子負荷の増加やアイドルストップ等により従来に増して深い充放電や中間充電状態で電池が使用されることから、深い充放電サイクルに適した制御弁式鉛蓄電池が用いられてきている。

【0003】 こうしたエンジン始動用電源としての用途では、電池として瞬間的な出力を取り出す特性、すなわち高出力化の要求と、電子負荷の増加やアイドルストップ等での使用による再始動時の出力確保と比較的深い充放電サイクルに対する寿命特性改善の要求がなされている。

【0004】 一方、常に電池を連続充電するトリクル使用における寿命改善を目的に特開 2000-30696 号公報には正極活物質の比表面積を  $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$  とすることが記載されている。しかしながらこうした構成では、 $0.1 \text{ C A}$  放電程度の比較的低率で深い放電を行う場合には有効であるが、自動車用電池で用いられるような  $-15^\circ\text{C}$  といった低温領域で数  $100 \text{ A}$  放電といった低温高率放電時の電圧特性と深い放電が入る場合の寿命特性、すなわち深放電寿命特性とを両立することが困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記したような深放電寿命特性と低温急放電時の出力特性を両立することによって、ハイブリッド車両やアイドルストップ車両等に好適な制御弁式鉛蓄電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記した課題を解決するために、本発明の請求項 1 記載に係る発明は制御弁式鉛蓄電池において、正極活物質の比表面積を  $5.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ負極活物質の重量比面積を  $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  として、正極板と負極板

間にガラス繊維を主成分とするマットセパレータを介在させた極板群を電槽に収納させた状態で  $50.0 \text{ kg/dm}^2$  以上の群圧で加圧していることを特徴とするものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態を説明する。

【0008】 鉛合金製の正極集電体を作製する。鉛合金としては  $\text{Pb-Sn}$  合金、 $\text{Pb-Sn-Ca}$  合金、実質的に  $\text{Sb}$  を含有しないものを用いることができる。この正極集電体に一酸化鉛を主成分とする鉛粉を水もしくは水と希硫酸で混練した活物質ペーストを充填する。活物質ペーストの充填後、熟成乾燥工程を経て、未化成正極板とする。

【0009】 本発明においては化成後の正極活物質の比表面積を  $5.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$  に設定する。活物質の比表面積は鉛粉量に対する水量あるいは希硫酸量で調整することができる。また、カーボンもしくは酸化錫、硫酸錫等の錫化合物の添加によっても調整することが可能である。

【0010】 負極集電体は正極集電体と同様、 $\text{Sb}$  を含有しない  $\text{Pb-Ca}$  合金、 $\text{Pb-Sn}$  合金および  $\text{Pb-Ca-Sn}$  合金を用いることができる。この負極集電体に一酸化鉛を主成分とする鉛粉を水もしくは水と希硫酸で混練した活物質ペーストを充填する。その後、熟成乾燥工程を経て、未化成負極板とする。

【0011】 本発明においては化成終了後の負極活物質の比表面積を  $0.80 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  とする。負極活物質の比表面積は、正極と同様、鉛粉量に対する水もしくは希硫酸量を変化させることにより選択することができる。

【0012】 このようにして得た正極板と負極板との間にガラス繊維を主成分としたガラスマットセパレータを用いて極板群を構成する。この極板群は電槽に収納された状態で  $50.0 \text{ kg/dm}^2$  以上の群圧を加える。

【0013】 以降は常法により、電槽開口部を蓋で閉塞して電池を組み立てる。その後は注液口より電解液を注入し、化成充電を行うことにより、本発明の制御弁式鉛蓄電池を得ることができる。

## 【0014】

【実施例】 以下本発明の実施例について、比較例と対照して説明する。

【0015】 正極集電体として  $\text{Pb-0.06 質量\% Ca-1.25 質量\% Sn}$  の圧延シートをエキスパンド加工したもの、負極集電体として  $\text{Pb-0.06 質量\% Ca-0.25 質量\% Sn}$  の圧延シートをエキスパンド加工したものをを用いた。正極集電体および負極集電体のそれぞれに正極活物質ペーストおよび負極活物質ペーストを充填する。ここでこれらのペースト処方を変化させることにより、化成終了後の比表面積を正極で  $4.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、負極で  $0.6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.6$

$\text{m}^2/\text{g}$  の範囲でそれぞれ変化させた正極板および負極板を得た。これらの正負の極板と平均繊維径  $0.9\ \mu\text{m}$  のガラス繊維の不織布で構成したマットセパレータを用いて公称電圧  $12\text{V}$ 、 $10$  時間率定格容量  $15\text{Ah}$  の制御弁式鉛蓄電池を構成する。なお、極板群圧は  $30.0\text{kg}/\text{dm}^2 \sim 90.0\text{kg}/\text{dm}^2$  で種々に変化させた。

【0016】これらの電池について  $-15^\circ\text{C}$ 、 $150\text{A}$  で放電を行い、放電開始5秒目の放電電圧を測定し、放\*

負極比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 正極比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	100	103	106	108	112	112
5.0	101	104	107	109	113	113
6.0	102	105	108	111	115	115
7.0	103	107	109	113	116	116
8.0	103	108	109	115	117	118
9.0	103	108	109	115	117	118

極板群圧= $30.0\text{kg}/\text{dm}^2$ とする

【0018】

【表2】

負極比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 正極比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	101	104	107	110	114	114
5.0	103	123	127	130	133	133
6.0	104	128	132	134	138	138
7.0	106	132	135	137	140	140
8.0	106	136	137	139	140	140
9.0	106	135	136	139	140	139

極板群圧= $50.0\text{kg}/\text{dm}^2$ とする

【0019】

【表3】

負極比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 正極比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	102	106	108	110	115	114
5.0	104	124	129	131	134	134
6.0	106	130	135	137	137	138
7.0	108	133	137	137	140	140
8.0	108	138	137	139	140	139
9.0	107	137	136	139	138	137

極板群圧= $90.0\text{kg}/\text{dm}^2$ とする

【0020】表1～表3に示した結果から、負極、正極ともに、活物質の比表面積の増加とともに電池出力も増加する傾向にある。また、その傾向は正極活物質の比表面積が  $5.0\text{m}^2/\text{g}$  以上で、かつ負極活物質の比表面積が  $0.8\text{m}^2/\text{g}$  以上の領域で顕著である。但し、活物質比表面積がそれぞれ負極において  $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 、

\*電流との積を算出することにより、電池出力を確認した。これらの結果を表1～表3に示す。なお、結果は正極活物質の比表面積を  $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 、負極活物質の比表面積を  $0.6\text{m}^2/\text{g}$  とし、極板群圧を  $30.0\text{kg}/\text{dm}^2$  とした電池の放電開始5秒目の出力を100とした時の指数で示した。

【0017】

【表1】

正極において  $8.0\text{m}^2/\text{g}$  を超えて  $1.6\text{m}^2/\text{g}$  および  $9.0\text{m}^2/\text{g}$  としても電池の出力増加は望めない。

【0021】また、このような比表面積の増加に伴う出力増加は極板群圧が  $30.0\text{kg}/\text{dm}^2 \sim 90.0\text{kg}/\text{dm}^2$  の範囲で認められる。但し、極板群圧が  $50.0\text{kg}/\text{dm}^2$  以上の範囲では  $30.0\text{kg}/\text{dm}^2$

の場合と比較して出力増加が顕著に現れる。

【0022】したがって、極板群圧を50.0kg/dm<sup>2</sup>以上とし、かつ正極活物質の比表面積を5.0m<sup>2</sup>/g～8.0m<sup>2</sup>/g、負極活物質の比表面積を0.8m<sup>2</sup>/g～1.4m<sup>2</sup>/gとすることにより、低温における電池出力を顕著に増加させることができる。

【0023】次にこれらの電池について比較的深い放電が入る深放電寿命特性を評価した。寿命試験条件としては25℃雰囲気中で0.25CAに相当する3.75Aで10.5Vまで放電することによって完全放電状態とし、この放電に引き続いて電池を14.7V定電圧（最\*

\*大充電電流6.0A)で8時間充電を行う完全放電—完全充電を1サイクルとし、放電時の放電持続時間が初期の50%まで低下した時点を寿命として寿命サイクル数を求めた。

【0024】これらの結果を表4～表6に示す。なお、結果は正極活物質の比表面積を4.0m<sup>2</sup>/g、負極活物質の比表面積を0.6m<sup>2</sup>/gとし、極板群圧を30.0kg/dm<sup>2</sup>とした電池の寿命サイクル数を100とした時の指数で示した。

【0025】

【表4】

負極比表面積(m <sup>2</sup> /g) 正極比表面積(m <sup>2</sup> /g)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	100	97	96	95	93	92
5.0	93	92	91	90	88	87
6.0	88	87	86	85	83	82
7.0	80	77	76	75	73	72
8.0	70	67	66	65	63	62
9.0	65	62	61	60	58	57

極板群圧=30.0kg/dm<sup>2</sup>とする

【0026】

【表5】

負極比表面積(m <sup>2</sup> /g) 正極比表面積(m <sup>2</sup> /g)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	113	112	111	110	108	92
5.0	108	113	112	110	109	90
6.0	103	108	107	106	104	88
7.0	102	98	105	104	101	86
8.0	96	95	106	102	102	86
9.0	78	77	73	70	69	61

極板群圧=50.0kg/dm<sup>2</sup>とする

【0027】

【表6】

負極比表面積(m <sup>2</sup> /g) 正極比表面積(m <sup>2</sup> /g)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
4.0	117	114	113	112	110	108
5.0	110	118	115	113	111	106
6.0	105	110	109	108	106	104
7.0	103	108	106	102	104	90
8.0	98	104	104	98	98	88
9.0	78	79	76	74	71	69

極板群圧=90.0kg/dm<sup>2</sup>とする

【0028】表4～表6に示した結果から、負極、正極ともに、活物質の比表面積の増加とともに寿命サイクル数が低下する。また、その傾向は極板群圧が30.0kg/dm<sup>2</sup>の場合に顕著である。極板群圧を50.0kg

g/dm<sup>2</sup>以上とすることにより、活物質比表面積の増加に伴う寿命サイクル数低下を抑制することができる。但し、この極板群圧が50.0kg/dm<sup>2</sup>以上の領域においても正極活物質の比表面積が9.0m<sup>2</sup>/g、も

しくは負極活物質の比表面積が  $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$  まで増加させると寿命サイクル数は低下する。

【0029】寿命試験を終了した電池を分解調査したところ、極板群圧が  $30.0 \text{ kg/dm}^2$  の領域で正極活物質および負極活物質の比表面積増加とともに、正極活物質の軟化や、正極と負極の硫酸鉛の蓄積が進行する傾向にあった。

【0030】これらの結果により、制御弁式鉛蓄電池において、極板群圧を  $50.0 \text{ kg/dm}^2$  以上、かつ活物質の比表面積を正極活物質で  $5.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0$  10

$\text{m}^2/\text{g}$ 、負極活物質で  $0.80 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  とすることにより、低温急放電時の出力特性と深放電寿命特性をともに両立させることができる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように本発明の構成によれば、出力特性向上とともに、深い充放電サイクル寿命における、正極活物質軟化脱落や正極活物質および負極活物質における硫酸鉛の蓄積を抑制し、低温出力特性の改善と深放電寿命の両立を図ることができ、その工業的価値は極めて大きい。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 下田 一彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC01 CC02 EE28 HH06  
5H028 AA05 BB04 EE04 HH00 HH09  
5H050 AA06 AA07 AA08 BA09 CA06  
CB15 GA03 HA07 HA15